الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التربية الوطنية — الديوان الوطني للامتحانات والمسابقات

امتحان بكالوريا التعليم الثانوي — دورة: جوان 2014

الشعبة: تقني رياضي

اختبار في مادة : التكنولوجيا (هندسة الطرائق) — المدة: 04 سا و 30 د

على المترشح أن يختار أحد الموضوعين التاليين:

الموضوع الأول

التمرين الأول: (07 نقاط)

1) مركب عضوي (A) صيغته العامة $C_nH_{2n}O$ و كثافة بخاره بالنسبة للهواء هي 3,45.

أ- احسب الكتلة المولية للمركب العضوي (A) .

ب- جِد الصيغة المجملة لـــ (A).

يعطى: $O = 16\ g.mol^{-1}$ $H = 1\ g.mol^{-1}$ $C = 12\ g.mol^{-1}$

2) يتفاعل المركب العضوي (A) مع DNPH ولا يرجع محلول فهلنغ.

أ- ما طبيعة المركب العضوي (A) ؟

ب- اكتب الصيغ نصف المفصلة الممكنة لـــ (A).

3) ينتج الكحول (B) عن عملية إرجاع المركب العضوي (A).

أ- ما صنف الكحول (B) ؟

ب- ما هو المركب الذي يمكن استعماله في عملية الإرجاع ؟

4) - نزع الماء من الكحول (B) في وسط حمضي وعند درجة حرارة مناسبة يعطي الألسان (C) .

- أكسدة الألسان (C) بالأوزون (O_3) المتبوعة بالاماهة تعطي البروبانون ($CH_3 - CO - CH_3$) والمركب العضوي (D).

أ- استنتج الصيغ نصف المفصلة للمركبات العضوية (A) ، (B) ، (C) ، (D).

ب- اكتب معادلة تفاعل إرجاع كليمنسن للمركب (D).

5) بلمرة الألسان (C) تعطي البوليمير (E).

أ- اكتب الصيغة العامة للبوليمير (E).

ب- إذا كانت الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير (E) تساوي $126\times10^3\ g.mol^{-1}$ ، فما هي درجة بلمرته n؟

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I-1) يعطي التحليل المائي لمول من ثلاثي الغليسيريد 1مول من الغليسرول و3 مولات من حمض الأولييك.

- اكتب صيغة الغليسرول والصيغة العامة لثلاثي الغليسيريد.

2) حمض الأولييك عبارة عن حمض دهني غير مشبع، يرمز له بـــ $C18:1\Delta^9$

أ- أعط الصيغة نصف المفصلة لحمض الأولييك.

ب- استنتج الصيغة نصف المفصلة لثلاثي الغليسيريد واذكر اسمه.

II-1) لديك رباعي الببتيد P (Asp-Ala-Ser-Lys) صيغته نصف المفصلة كالتالي :

$$H_2N-\underset{\underset{\underset{COOH}{|}}{\underset{CH_2}{|}}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{\underset{OH}{|}}{\underset{CH_2}{|}}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{\underset{NH_2}{|}}{\underset{(CH_2)_4}{|}}}{CH}-COOH$$

أ- هل يعطي رباعي الببتيد P نتيجة إيجابية مع كاشف بيوري؟ علّل إجابتك.

ب- هل يعطي رباعي الببتيد P نتيجة إيجابية مع كاشف كزانتوبروتييك؟ علّل إجابتك.

2) ينتج عن الإماهة الحامضية لرباعي الببتيد P أربعة أحماض أمينية.

أ- اكتب صيغ هذه الأحماض الأمينية.

ب- صنّف هذه الأحماض الأمينية.

جـ - احسب pH_i لكل حمض أميني.

يعطى :

الحمض الأميني	pKa_1	pKa_2	pKa_R
Asp	1,88	9,60	3,66
Ala	2,34	9,69	///////
Ser	2,21	9,15	///////
Lys	2,18	8,95	10,53

د- اكتب صيغة الحمض الأميني Asp و صيغة الحمض الأميني Lys عند pH= 9,74

التمرين الثالث: (06 نقاط)

1) احسب أنطالبي التشكل لغاز البوتان $\Delta H_f^0\left(C_4H_{10(g)}\right)$

يعطى: $\Delta H_{sub}^{\circ}(C_{(s)}) = 717 kJ.mol^{-1}$

الرابطة	C-C	C-H	H-H
E ($kJ.mol^{-1}$)	348	413	436

2)

أ- اكتب معادلة الاحتراق التام لغاز البوتان عند 25°C .

ب- احسب أنطالبي الاحتراق. هل التفاعل ماص أو ناشر للحرارة ؟ علّل إجابتك.

يعطى: $\Delta H_f^0\left(CO_{2(g)}\right) = -393 kJ.mol^{-1}$ ، $\Delta H_f^0(H_2O_{(\ell)}) = -286 kJ.mol^{-1}$

جـ- احسب مقدار التغيّر في الطاقة الداخلية ΔU لاحتراق غاز البوتان عند 25°C .

يعطى: $R = 8,314 \ J.mol^{-1}.K^{-1}$

3) عند أي درجة حرارة تكون أنطالبي احتراق غاز البوتان مساوية لـــ:

$$\Delta H_{comb}(C_4H_{10(g)}) = -2870 kJ.mol^{-1}$$

يعطى:

المركب	$C_4H_{10(g)}$	$O_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(\ell)}$
Cp $\left(J.mol^{-1}.K^{-1}\right)$	100,6	29,37	37,20	75,30

4) يتمدد 0,5 mol من غاز البوتان تمددا عكسيا عند درجة حرارة 298 K من حجم 3L إلى حجم 10L مع اعتبار أن البوتان غاز مثالي.

- احسب عمل التمدد.

الموضوع الثاني

التمرين الأول: (07 نقاط)

1) مركب عضوي A صيغته $R-C\equiv N$ يحوي 69,56% من الكربون و10,14% من الهيدروجين.

أ- جِدْ الصيغة المجملة للمركب A.

ب- استنتج الصيغ نصف المفصلة الممكنة للمركب A.

يعطى: $N = 14\ g.mol^{-1}$ $H = 1\ g.mol^{-1}$ $C = 12\ g.mol^{-1}$

2) انطلاقا من المركب A، نجري سلسلة التفاعلات التالية:

1) $A + CH_3MgBr \longrightarrow B$

2) $B + H_2O \longrightarrow C + MgBrOH$

3) $C + H_2O \longrightarrow D + NH_3$

4) $D \xrightarrow[H_2O]{LiAlH_4} E$

5) $E + SOCl_2 \longrightarrow F + HCl + SO_2$

6) $F + Mg \xrightarrow{ether} G$

7) $G + D \xrightarrow{H_2O} H + MgClOH$

8) $H \xrightarrow[400\ °C]{Al_2O_3} I + H_2O$

9) $n(I) \longrightarrow$

```
 [ H3C-CH-CH3   CH3       ]
 [      |        |        ]
---     C--------C      ---
 [      |        |        ]
 [     CH3  H3C-CH-CH3    ]n
```

أ- استنتج الصيغ نصف المفصلة لـــ A، B، C، D، E، F، G، H، I.

ب- ما نوع البلمرة في التفاعل (9)؟

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I- 1) حمض دهني مشبع كتلته المولية $256\ g.mol^{-1}$

- ما هي صيغته نصف المفصلة؟

يعطى: $O = 16\ g.mol^{-1}$ $H = 1\ g.mol^{-1}$ $C = 12\ g.mol^{-1}$

2) يدخل هذا الحمض الدهني في تركيب ثلاثي غليسيريد متجانس (A).

أ- أعط الصيغة نصف المفصلة لثلاثي الغليسيريد (A).

ب- اكتب معادلة تصبن ثلاثي الغليسيريد (A) مع هيدروكسيد البوتاسيوم KOH.

II - لديك الأحماض الأمينية التالية:

$HOOC-(CH_2)_2-CH(NH_2)-COOH$	$H_2N-(CH_2)_4-CH(NH_2)-COOH$	$C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-COOH$
حمض الغلوتاميك Glu	ليزين Lys	فنيل ألانين Phe

1) صنّف الأحماض الأمينية السابقة.

2) أعط الصيغة نصف المفصلة للببتيد Lys – Phe – Glu واذكر اسمه.

3) أ- احسب pH_i لكل حمض أميني.

يعطى:

الحمض الأميني	pKa_1	pKa_2	pKa_R
Glu	2,19	9,67	4,25
Lys	2,18	8,95	10,53
Phe	1,83	9,13	/////

ب- اكتب صيغ حمض الغلوتاميك Glu عند تغير الــ pH من 1 إلى 12.

4) نضع مزيجا من الأحماض الأمينية السابقة على شريط الهجرة الكهربائية في وسط ذي $pH = 5,5$ ثم نشغل الجهاز.

- حدّد مواضع الأحماض الأمينية السابقة على شريط الهجرة الكهربائية مع التعليل.

التمرين الثالث: (06 نقاط)

1) ليكن تفاعل تشكل الألكان التالي :

$$nC_{(s)} + (n+1)H_{2(g)} \longrightarrow C_nH_{2n+2(g)}$$

أ- عبّر عن أنطالبي تشكل الألكان $\Delta H_f^0(C_nH_{2n+2(g)})$ بدلالة n .

علما أن: عدد الروابط C-C هو (n-1) و عدد الروابط C-H هو (2n+2)

يعطى: $\Delta H_{sub}^0(C_{(s)}) = 717 kJ.mol^{-1}$

الرابطة	C−H	C−C	H−H
$E (kJ.mol^{-1})$	413	348	436

ب- استنتج الصيغة المجملة للألكان السابق علما أن: $\Delta H_f^0(C_nH_{2n+2(g)}) = -84,6\ kJ.mol^{-1}$

2) لديك عند 25°C تفاعلات الاحتراق لكل من الهيدروجين والإيثان والإيثيلين التالية:

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_1^0 = -285,8\ kJ.mol^{-1}$$

$$CH_3-CH_{3(g)} + \frac{7}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_2^0 = -1559,8\ kJ.mol^{-1}$$

$$CH_2=CH_{2(g)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_3^0 = -1411,3\ kJ.mol^{-1}$$

أ- اكتب معادلة تفاعل هدرجة الإيثيلين.

ب- استنتج الأنطالبي ΔH_4^0 لتفاعل هدرجة الإيثيلين.

3) من خلال تفاعل احتراق الهيدروجين عند T_0=25°C.

أ- احسب $E(O-H)$ طاقة الرابطة (O–H).

يعطى : $E(O=O) = 498\ kJ.mol^{-1}$ ، $\Delta H_{vap}^0(H_2O) = 44\ kJ.mol^{-1}$

ب- كم يصبح أنطالبي هذا التفاعل عند T=80°C ؟

يعطى :

المركب	$H_2O_{(\ell)}$	$O_{2(g)}$	$H_{2(g)}$
$C_P\ (J.mol^{-1}.K^{-1})$	75,30	29,37	28,84

عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
<u>التمرين الأول</u>: (07 نقاط)		
1) أ- حساب الكتلة المولية للمركب العضوي (A) :		1.25
$d = \frac{M_A}{29} \Rightarrow M_A = d \times 29$	0.25	
$M_A = 3{,}45 \times 29 = 100{,}05\ g.mol^{-1}$	0.25	
ب- إيجاد الصيغة المجملة للمركب العضوي (A):		
$M_A = 12n + 2n + 16$ ومنه $M_A = 14n + 16$	0.25	
$n = \frac{100.05 - 16}{14} = 6$	0.25	
$C_6H_{12}O$	0.25	
2) أ- طبيعة المركب العضوي (A) : **سيتون.**	0.25	1.75
ب- الصيغ نصف المفصلة الممكنة للمركب العضوي (A):		
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$; $CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	0.25 x 6	
$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_3$; $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{CH}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$		
$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{\overset{\overset{CH_3}{\|}}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$; $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_3$		
3) أ- صنف الكحول (B): كحول ثانوي.	0.25	0.50
ب- يمكن استعمال في عملية الإرجاع إحدى المركبات $LiAlH_4$ أو H_2/Ni	0.25	
4) أ- استنتاج صيغ المركبات العضوية A ، B ، C ، D :		2.50
(A) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_3$; (B) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{\|}}{CH}-CH_2-CH_3$	0.50 x 4	
(C) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{C}=CH-CH_2-CH_3$; (D) CH_3-CH_2-CHO		

1	0.50	ب) معادلة التفاعل: $CH_3 - CH_2 - CHO \xrightarrow{Zn/H_3O^+} CH_3 - CH_2 - CH_3 + H_2O$
	0.50	5) أ- الصيغة العامة للبوليمير E: $\left[-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}}} - \underset{CH_2 - CH_3}{\underset{\vert}{CH}} - \right]_n$ (E)
	0.25	ب- درجة بلمرة البوليمير E : $M_C = 6\times12+12\times1 = 84\ g.mol^{-1}$
	0.25	$n = \dfrac{M_{polymere}}{M_{monomere}} = \dfrac{126\times10^3}{84} = 1500$
0.50		**<u>التمرين الثاني</u>: (07 نقاط)**
	0.25	**I-** 1) - صيغة الغليسرول: CH_2-OH / $\vert$ / $CH-OH$ / $\vert$ / CH_2-OH
	0.25	- الصيغة العامة لثلاثي الغليسيريد: $CH_2-O-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-R$ / $\vert$ / $CH-O-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-R$ / $\vert$ / $CH_2-O-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-R$

1	0.50	2) أ- الصيغة نصف المفصلة لحمض الأولييك: $H_3C—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$
	0.25	ب- الصيغة نصف المفصلة لثلاثي الغليسيريد: $CH_2—O—C(=O)—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7—CH_3$ $CH—O—C(=O)—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7—CH_3$ $CH_2—O—C(=O)—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7—CH_3$
	0.25	اسم ثلاثي الغليسيريد: ثلاثي الأوليين.
1	0.25 x 2 0.25 x 2	**II- 1)** أ- يعطي رباعي الببتيد P نتيجة إيجابية مع كاشف بيوري (لون بنفسجي) لأنه يحتوي على الروابط الببتيدية. ب- لا يعطي رباعي الببتيد P نتيجة إيجابية مع كاشف كزانتوبروتييك لأنه لا يحتوي على حمض أميني عطري (أروماتي).
4.50	0.25 x 4	2) أ- كتابة صيغ الأحماض الأمينية: Asp: $H_2N—CH(CH_2—COOH)—COOH$ Ala: $H_2N—CH(CH_3)—COOH$ Ser: $H_2N—CH(CH_2—OH)—COOH$ Lys: $H_2N—CH((CH_2)_4—NH_2)—COOH$
	0.25 x 4	ب- تصنيف الأحماض الأمينية: Asp: حمض أميني حامضي. Ala: حمض أميني بسيط. Ser: حمض أميني هيدروكسيلي (حمض أميني كحولي). Lys: حمض أميني قاعدي.

		ج- حساب pH_i لكل حمض أميني:
	0.25 2×	$$Ser: \ pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} = \frac{2,21 + 9,15}{2}$$ $$pH_i = 5,68$$
	0.25 2×	$$Ala: \ pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} = \frac{2,34 + 9,69}{2}$$ $$pH_i = 6,01$$
	0.25 2×	$$Asp: \ pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} = \frac{1,88 + 3,66}{2}$$ $$pH_i = 2,77$$
	0.25 2×	$$Lys: \ pH_i = \frac{pKa_2 + pKa_R}{2} = \frac{8,95 + 10,53}{2}$$ $$pH_i = 9,74$$
		د- صيغة الحمض الأميني Asp عند $pH = 9,74$: لدينا مزيج من :
	0.25	$H_2N-CH(COO^-)-CH_2-COO^-$ (بنسبة أكبر) و $H_3N^+-CH(COO^-)-CH_2-COO^-$
		- صيغة الحمض الأميني Lys عند $pH = 9,74$: $pH = pH_i(Lys)$ لدينا أيون متعادل كهربائيا
	0.25	$H_2N-CH(COO^-)-(CH_2)_4-NH_3^+$

		التمرين الثالث: (06 نقاط)
		1) حساب أنطالبي التشكل لغاز البوتان $\Delta H_f^0\left(C_4H_{10(g)}\right)$
		$4C_{(s)} + 5H_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^0(C_4H_{10\,(g)})} C_4H_{10(g)}$
1	0.50	$4\Delta H^{\circ}_{sub}(C_{(s)}) \downarrow$; $5E_{H-H} \downarrow$; $4C_{(g)} + 10H_{(g)} \nearrow$ $-3E_{C-C}$ $-10E_{C-H}$
		$4C_{(g)} + 10H_{(g)}$
	0.25	$\Delta H_f^0(C_4H_{10(g)}) = 4\Delta H^{\circ}_{sub}(C_{(S)}) + 5E_{H-H} - 3E_{C-C} - 10E_{C-H}$
		$\Delta H_f^0(C_4H_{10(g)}) = 4(717) + 5(436) - 3(348) - 10(413)$
	0.25	$\Delta H_f^0(C_4H_{10(g)}) = -126\,kJ.mol^{-1}$
		2) أ- معادلة الاحتراق التام لغاز البوتان عند 25°C :
	0.50	$C_4H_{10\,(g)} + \frac{13}{2}O_{2(g)} \rightarrow 4CO_{2\,(g)} + 5H_2O_{(\ell)}$
		ب- حساب أنطالبي الاحتراق :
		$\Delta H_{comb} = \Sigma\Delta H_f^0(Produits) - \Sigma\Delta H_f^0(Réactifs)$
2.50	0.50	$\Delta H_{comb} = \left(4\Delta H_f^0(CO_{2\,(g)}) + 5\Delta H_f^0(H_2O_{(\ell)})\right) - \left(\Delta H_f^0(C_4H_{10\,(g)}) + \frac{13}{2}\Delta H_f^0(O_{2\,(g)})\right)$
		$\Delta H_{comb} = 4(-393) + 5(-286) - (-126) - \frac{13}{2}(0)$
	0.25	$\Delta H_{comb} = -2876\,kJ.mol^{-1}$
	0.25	التفاعل ناشر للحرارة.
	0.25	التعليل: $\Delta H_{comb} < 0$
		جـ- حساب مقدار التغير في الطاقة الداخلية ΔU لاحتراق غاز البوتان عند 25°C :
	0.25	$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(g)}RT$
		$\Delta U = \Delta H - \Delta n_{(g)}RT$
	0.25	$\Delta n_{(g)} = 4 - (1 + \frac{13}{2}) = -3,5\ mol$

		$T = 25 + 273 = 298K$
		$\Delta U = -2876 - (-3,5).8,314.10^{-3}.298$
	0.25	$\Delta U = -2867,33\ kJ.mol^{-1}$
		3) حساب درجة الحرارة عندما تكون $\Delta H_{comb}(C_4H_{10(g)}) = -2870 kJ.mol^{-1}$:
	0.25	$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \Delta C_P dT$
	0.25	$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \Delta C_P (T - T_0)$
1.50	0.25	$T - T_0 = \dfrac{\Delta H_T - \Delta H_{T_0}}{\Delta C_P} \Rightarrow T = \dfrac{\Delta H_T - \Delta H_{T_0}}{\Delta C_P} + T_0$
	0.25	$\Delta C_P = (4C_{P\,CO_{2(g)}} + 5C_{P\,H_2O_{(l)}}) - (C_{P\,C_4H_{10(g)}} + 13/2\, C_{P\,O_{2(g)}})$
		$\Delta C_P = (4\times 37,20 + 5\times 75,30) - (100,6 + 13/2 \times 29,37)$
	0.25	$\Delta C_P = 233,79\ J.mol^{-1}.K^{-1}$
		$T = \dfrac{-2870 - (-2876)}{233,79\times 10^{-3}} + 298$
	0.25	$T = 323,7K = 50,7°C$
		4) حساب عمل التمدد:
		عند درجة حرارة ثابتة يعطى العمل بالعلاقة:
1	0.5	$W = -nRT\ln\dfrac{V_2}{V_1}$
	0.25	$W = -0,5\times 8,314\times 298 \ln\dfrac{10}{3}$
		$W = -1491,46\ J$
	0.25	$W = -1,49\ kJ$

العلامة مجموع	مجزأة	عناصر الإجابة (الموضوع الثاني)
		التمرين الأول: (07 نقاط)
		1) أ- إيجاد الصيغة المجملة للمركب A:
		$M_{(C_xH_yN)} = 12x + y + 14$
	0.25	$N\% = 100 - (69,56 + 10,14) = 20,3$
	0.25	$\left.\begin{matrix} M \longrightarrow 14 \\ 100 \longrightarrow 20,3 \end{matrix}\right\} \Rightarrow M = \frac{14 \times 100}{20,3} = 69 g/mol$
2.25	0.25	$\left.\begin{matrix} 69 \longrightarrow 12x \\ 100 \longrightarrow 69,56 \end{matrix}\right\} \Rightarrow x = \frac{69,56 \times 69}{12 \times 100} = 4$
	0.25	$\left.\begin{matrix} 69 \longrightarrow y \\ 100 \longrightarrow 10,14 \end{matrix}\right\} \Rightarrow y = \frac{10,14 \times 69}{100} = 7$
	0.25	(A) $C_4H_7N \Rightarrow C_3H_7 - C \equiv N$
		ب- الصيغ نصف المفصلة الممكنة للمركب A هي:
	0.50 x 2	$CH_3-CH(CH_3)-C\equiv N$ $CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv N$
		2) أ- الصيغ نصف المفصلة لـ A، B، C، D، E، F، G، H، I:
4.75	9×0.50	**A:** $CH_3-CH(CH_3)-C\equiv N$ **B:** $CH_3-CH(CH_3)-C(CH_3)=NMgBr$ **C:** $CH_3-CH(CH_3)-C(CH_3)=NH$ **D:** $CH_3-CH(CH_3)-C(CH_3)=O$ **E:** $CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-OH$ **F:** $CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-Cl$ **G:** $CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-MgCl$ **H:** $H_3C-CH(CH_3)-C(OH)(CH_3)-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$ **I:** $H_3C-CH(CH_3)-C(CH_3)=C(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$
	0.25	ب- نوع البلمرة في التفاعل (9): بلمرة بالضم.

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I– 1) حمض دهني مشبع صيغته العامة $C_nH_{2n}O_2$:

$$M = 12n+2n+2\times16 = 14n+32$$ — 0.25 (المجموع 0.50)

$$256 = 14n + 32 \Rightarrow n = \frac{256-32}{14} = 16$$

– صيغته نصف المفصلة $CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$ — 0.25

2) أ– الصيغة نصف المفصلة لثلاثي الغليسيريد (A):

$$\begin{array}{l} H_2C-O-C(=O)-(CH_2)_{14}-CH_3 \\ \quad | \\ HC-O-C(=O)-(CH_2)_{14}-CH_3 \\ \quad | \\ H_2C-O-C(=O)-(CH_2)_{14}-CH_3 \end{array}$$ — 0.50 (المجموع 1.00)

ب– معادلة تصبن ثلاثي الغليسيريد مع هيدروكسيد البوتاسيوم KOH:

$$\begin{array}{l} H_2C-O-C(=O)-(CH_2)_{14}-CH_3 \\ HC-O-C(=O)-(CH_2)_{14}-CH_3 \\ H_2C-O-C(=O)-(CH_2)_{14}-CH_3 \end{array} + 3(K^+,OH^-) \longrightarrow \begin{array}{l} H_2C-OH \\ HC-OH \\ H_2C-OH \end{array} + 3\left(CH_3-(CH_2)_{14}-COO^-,K^+\right)$$ — 0.50

II– 1) تصنيف الأحماض الأمينية: (المجموع 0.75)

Phe	حمض أميني آروماتي	0.25
Lys	حمض أميني قاعدي	0.25
Glu	حمض أميني حامضي	0.25

2) الصيغة نصف المفصلة للببتيد Lys--Phe -- Glu : (المجموع 0.75)

$$H_2N-CH(-(CH_2)_4-NH_2)-C(=O)-NH-CH(-CH_2-C_6H_5)-C(=O)-NH-CH(-(CH_2)_2-COOH)-COOH$$ — 0.50

- اسم الببتيد: ليزيل فنيل ألانيل غلوتاميك. — 0.25

3) أ- حساب pH_i لكل حمض أميني:

الحمض الاميني	pH_i	التنقيط
Glu	$pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} = \frac{2,19+4,25}{2} = 3,22$	2×0.25
Lys	$pH_i = \frac{pKa_R + pKa_2}{2} = \frac{10,53+8,95}{2} = 9,74$	2×0.25
Phe	$pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} = \frac{1,83+9,13}{2} = 5,48$	2×0.25

المجموع: 2.50

ب- صيغ حمض الغلوتاميك Glu عند تغير الـــ pH من 1 إلى 12 :

1 — $pKa_1 = 2,19$ — pHi — $pKa_R = 4,25$ — $pKa_2 = 9,67$ — 12 (pH)

$H_3N^+-CH(COOH)-(CH_2)_2-COOH \underset{+H^+}{\overset{+OH^-}{\rightleftharpoons}} H_3N^+-CH(COO^-)-(CH_2)_2-COOH \underset{+H^+}{\overset{+OH^-}{\rightleftharpoons}} H_3N^+-CH(COO^-)-(CH_2)_2-COO^- \underset{+H^+}{\overset{+OH^-}{\rightleftharpoons}} H_2N-CH(COO^-)-(CH_2)_2-COO^-$

4×0.25

4) تحديد مواضع الأحماض الأمينية عند pH=5,5 على شريط الهجرة الكهربائية:

(-) Lys • Phe • Glu (+)

3×0.25

التعليل:

* الصيغة السائدة لـــ Phe عند pH=5,5 :

pH=pHi فإن Phe (أيون متعادل كهربائيا) لا يهاجر.

$H_3N^+-CH(COO^-)-CH_2-C_6H_5$

0.25

المجموع: 1.50

		* الصيغة السائدة لــ Lys عند pH=5,5 :
	0.25	COO^- — H_3N^+ — CH — $(CH_2)_4$ — $^+NH_3$
		يهاجر نحو القطب السالب.
		* الصيغة السائدة لــ Glu عند pH=5,5 :
	0.25	COO^- — H_3N^+ — CH — $(CH_2)_2$ — COO^-
		يهاجر نحو القطب الموجب.
		<u>التمرين الثالث</u>: (06 نقاط)
		1) أ- استنتاج عبارة أنطالبي التشكل للألكان $\Delta H_f^0\left(C_nH_{2n+2(g)}\right)$ بدلالة n :
		$n\,C_{(s)} + (n+1)\,H_{2\,(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^0(C_nH_{2n+2(g)})} C_nH_{2n+2\,(g)}$
	0.50	$n\Delta H^0_{sub}(C_{(S)})$ ↓ ; $(n+1)E_{H-H}$ ↓ ; $-(n-1)E_{C-C}$ $-(2n+2)E_{C-H}$ ↗
1.75		$n\,C_{(g)} + (2n+2)\,H_{(g)}$
	0.25	$\Delta H_f^0\left(C_nH_{2n+2(g)}\right) = n\Delta H^0_{sub}\left(C_{(s)}\right) + (n+1)E_{H-H} - (n-1)E_{C-C} - (2n+2)E_{C-H}$
	0.25	$\Delta H_f^0\left(C_nH_{2n+2(g)}\right) = n(717) + (n+1)(436) - (n-1)(348) - (2n+2)(413)$
		$\Delta H_f^0\left(C_nH_{2n+2(g)}\right) = 717n + 436n + 436 - 348n + 348 - 2(413)n - 2(413)$
		$\Delta H_f^0\left(C_nH_{2n+2(g)}\right) = 1153n - 1174n + 784 - 826$
	0.25	$\Delta H_f^0\left(C_nH_{2n+2(g)}\right) = (-21n - 42)\,kJ.mol^{-1}$

		ب- استنتاج الصيغة المجملة للألكان:
		$\Delta H_f^0\,(C_nH_{2n+2(g)}) = -21n - 42$
	0.25	$-84.6 = -21n - 42 \Rightarrow n = \frac{-84.6 + 42}{-21}$
	0.25	$n = 2 \Rightarrow C_2H_6$
		2) أ- كتابة معادلة تفاعل هدرجة الإيثيلين:
1.75	0.50	$CH_2 = CH_{2\,(g)} + H_{2(g)} \longrightarrow CH_3 - CH_{3\,(g)}$
		ب- استنتاج أنطالبي تفاعل هدرجة الإيثيلين (ΔH_4^0) :
	0.25	$H_{2(g)} + ½\,O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2O_{\,(\ell)} \qquad \Delta H_1^0$
	0.25	$2CO_{2\,(g)} + 3H_2O_{\,(\ell)} \longrightarrow CH_3 - CH_{3\,(g)} + \frac{7}{2}O_{2(g)} \qquad -\Delta H_2^0$
	0.25	$CH_2 = CH_{2\,(g)} + 3O_{2\,(g)} \longrightarrow 2CO_{2\,(g)} + 2H_2O_{\,(\ell)} \qquad \Delta H_3^0$
		$CH_2{=}CH_{2\,(g)} + H_{2(g)} \longrightarrow CH_3{-}CH_{3\,(g)} \qquad \Delta H_4^0$
	0.25	$\Delta H_4^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0$
		$\Delta H_4^0 = -285,8 + 1559,8 - 1411,3$
	0.25	$\Delta H_4^0 = -137,3\,kJ.mol^{-1}$
		3) أ- حساب طاقة الرابطة (O-H) :
2.50	0.50	$H_{2(g)} + ½\,O_{2\,(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^0\,(H_2O_{\,(\ell)})} H_2O_{\,(\ell)}$ $E_{H-H} \downarrow \quad \frac{1}{2}E_{O=O} \downarrow \qquad \uparrow -\Delta H_{vap}^0\,(H_2O)$ $2H_{(g)} + O_{(g)} \xrightarrow{-2E_{O-H}} H_2O_{(g)}$
	0.25	$\Delta H_f^0\,(H_2O_{(\ell)}) = E_{H-H} + \frac{1}{2}E_{O=O} - 2E_{O-H} - \Delta H_{vap}^0\,(H_2O)$
		$-285,8 = 436 + \frac{1}{2}(498) - 2E_{O-H} - (44)$
		$2E_{O-H} = 436 + 249 - 44 + 285,8$
	0.25	$E_{O-H} = 463,4\ kJ.mol^{-1}$

	ب- حساب أنطالبي التفاعل عند T=80°C
	بتطبيق علاقة كيرشوف:
0.25	$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \Delta C_P dT$
0.25	$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \Delta C_P (T - T_0)$
	$T_0 = 25 + 273 = 298K$
	$T = 80+273 = 353K$
0.25	$\Delta C_P = C_{P H_2O_{(l)}} - (C_{P H_{2\,(g)}} + \frac{1}{2} C_{P O_{2\,(g)}})$
	$\Delta C_P = 75,30 - (28,84 + 14,68)$
0.25	$\Delta C_P = 31,78\ J.mol^{-1}.K^{-1}$
0.25	$\Delta H_{353} = -285,8 + 31,78.10^{-3}\ (353 - 298) = -285,8 + 1,7479$
0.25	$\Delta H_{353} = -284.05\ kJ.mol^{-1}$